



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63028406 A**(43) Date of publication of application: **06 . 02 . 88**

(51) Int. Cl

B01D 13/00
B01D 13/04
C08J 9/00
D01D 5/247
// B29C 55/00
B29K105:04

(21) Application number: **61169848**(22) Date of filing: **21 . 07 . 86**(71) Applicant: **ASAHI MEDICAL CO LTD**(72) Inventor: **NITORI YOSHIAKI**
HAGIWARA TAKEAKI(54) **NETWORK POROUS HOLLOW YARN
MEMBRANE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title hollow yarn membrane having high permeability to high-mol.wt. components and without any safety problems as a blood plasma separation membrane by binding plural microfibrils with a second polymer, and coating the whole surface with the polymer to obtain a three-dimensional network structure as a whole.

CONSTITUTION: High-density polyethylene, etc., are spun into hollow yarn, cold-drawn, hot-drawn, and thermoset to obtain a porous hollow yarn precursor

having strip-shaped holes due to microfibrils and stacked lamellae by a drawing and hole-making method. The precursor is dipped in a soln. obtained by heating and dissolving a linear polymer such as an ethylene-vinyl alcohol copolymer in an aq. ethanol soln., and then dried. Consequently, from several to several tens microfibrils re bound by the second polymer such as the ethylene-vinyl alcohol copolymer to form a hand drum-shaped circular cylinder, the pore is in the form of an ellipse with increased pore width, and a network porous hollow yarn membrane having a uniform network structure as a whole is obtained.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-28406

⑫ Int.Cl.⁴
B 01 D 13/00
13/04
C 08 J 9/00
D 01 D 5/247
// B 29 C 55/00
B 29 K 105/04

識別記号

CES

庁内整理番号

E-8014-4D
G-8314-4D
A-8517-4F
8521-4L
7446-4F

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 網目状多孔質中空糸膜

⑮ 特 願 昭61-169848

⑯ 出 願 昭61(1986)7月21日

⑰ 発 明 者 似 鳥 嘉 昭

大分県大分市大字里2620番地 旭メデイカル株式会社内

⑱ 発 明 者 萩 原 武 明

大分県大分市大字里2620番地 旭メデイカル株式会社内

⑲ 出 願 人 旭メデイカル株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 佐々木 俊哲

明 細 書

1. 発明の名称

網目状多孔質中空糸膜

2. 特許請求の範囲

(1) 繊維軸方向に配向した複数のマイクロフィブリル束を、線状高分子で結束したマイクロフィブリル束と、該束とその両端において交差して結合するスタックドラメラからなる結節部とにより、形成されるセル構造の膜を有する網目状多孔質中空糸膜であって、マイクロフィブリルおよびスタックドラメラは線状高分子で被覆した結晶性高分子からなり、更に該セル構造の膜は、全体としてほぼ均一な3次元網目構造をなし、その空間部分は、繊維軸方向に配向した長円状の貫通孔を形成していることを特徴とする中空糸膜。

(2) スタックドラメラ間の平均間隔($\bar{d}s$) μ m、マイクロフィブリル束の平均間隔($\bar{d}b$) μ mおよび両者の比が

$$0.2 \leq \bar{d}s \leq 5 \quad (\mu m)$$

$$0.1 \leq \bar{d}b \leq 3 \quad (\mu m)$$

$$1 \leq \bar{d}s / \bar{d}b \leq 5$$

の関係にある、特許請求の範囲第1項記載の中空糸膜。

(3) 内表面部のマイクロフィブリル束の平均間隔($\bar{d}bi$) μ m、外表面部のマイクロフィブリル束の平均間隔($\bar{d}bo$) μ m、膜厚方向中央部のマイクロフィブリル束の平均間隔($\bar{d}bc$) μ mが

$$0.8 \leq \bar{d}bc / \bar{d}bi \leq 1.2$$

$$0.8 \leq \bar{d}bc / \bar{d}bo \leq 1.2$$

の関係にある、特許請求の範囲第2項記載の中空糸膜。

(4) バブルポイント法で求めた長円状貫通孔の最大孔径が0.1~1.0 μ mである特許請求の範囲第1項~第3項のいずれか1つに記載の中空糸膜。

(5) 結晶性高分子がポリオレフィンである特許請求の範囲第1項~第4項のいずれか1つに記載の中空糸膜。

(6) ポリオレフィンがポリエチレンまたはポリ

プロピレンである特許請求の範囲第5項記載の中空系膜。

(7) 線状高分子がオレフィン系共重合体である特許請求の範囲第1項～第6項のいずれか1つに記載の中空系膜。

(8) オレフィン系共重合体がエチレン-ビニルアルコール系共重合体である特許請求の範囲第7項記載の中空系膜。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は溶質透過性の改良された多孔質中空系膜に関する。

(従来の技術)

近年、高分子化合物を材料とした多孔質膜が、水系溶液あるいは水系懸濁液の透過に広く利用されており、工業分野では電子工業用等の純水の製造、医薬品製造用原水の除菌、電池セパレーター等に、また医療分野では血液成分の分離用、腹水

構造を固定するもので、細孔は延伸方向へ細長く配向したマイクロフィブリルと該マイクロフィブリルに連結したスタックドラメラからなる結節部により形成され、その細孔の構造は短冊状構造の基本単位が互に積層し、膜の一方の面から他方の面へ貫通した連続孔を形成している。この方法で得られる多孔質膜は、製造過程で有機溶剤や可塑剤のような添加物を加えないため、添加物抽出の操作が不要であり、また使用時に残留添加物の溶出の心配もなく、医療用途に使用する場合も安全性の高い多孔質膜として有用である。その例として高密度ポリエチレンを延伸開孔法により開孔させた多孔質中空系膜が提案されている。(特開昭52-137026、特開昭57-42919、特開昭57-66114、および特開昭57-84702)

(発明が解決しようとする問題点)

分離用多孔質膜は水系または各種溶剤系中の有形成分と液体成分を分離することが目的であり、

中の懸性有形成分の除去、各種輸液中の異物の除去、各種除菌フィルター等に用いられている。

例えば医療分野では血液を膜分離法により各種成分に分離する技術が実用化されてきており、中でも血液を血球成分と血漿成分とに分離する血漿分離膜は、血漿成分に病因を持つ患者の血漿を分離、廃棄して健康人の血漿を補充する血漿交換療法、血漿を分離後浄化して患者に返却する血漿浄化療法、あるいは健康人から血漿のみを採血する血漿採取、さらには保存血を血球成分と血漿成分に分離する保存血血漿分離など多くの医療目的に使用され始めている。

高分子化合物からなる多孔質膜の製造法としては、湿式製膜法、可塑剤等の添加物を混合し溶融成形した後、添加物を抽出除去する溶融相転法、結晶性高分子の場合に用いることができる延伸開孔法などが知られている。

延伸開孔法は、結晶性高分子を溶融成形後、冷延伸により結晶ラメラ間に開裂を生じさせ、さらに熱延伸により孔拡大を行なったのち熱セットで

透過速度が高いこと、有形成分は阻止し液体成分に対し十分な透過能を有すること、十分な強度を有することなどが要求される。

特に多孔質膜を血漿分離膜に用いる場合には、次のような機能や特性が要求される。

①血球成分は阻止し、かつ目的とする血漿成分はすべて透過させる。

②小型で血漿分離性能が高い。

③安全性が高い。

①について詳述すると、通過すべき目的成分は血漿分離を行なう目的により多少異なるが、治療を目的とする血漿分離では、除去対象物質として免疫グロブリン、免疫複合体、低比重リポ蛋白(LDL)等が挙げられる。このような除去対象物質は一般に高分子量物質である場合が多く、その分子サイズも大きい。例えば免疫グロブリンの1つであるIgMは分子量90万、分子サイズ350Åであり、免疫複合体は特定の物質ではないが分子量で100万から数百万、分子サイズは200Åから500Å程度と推定される。

またLDLも分子量220~350万、分子サイズは200~300Åという巨大分子である。

血漿採取を目的とする血漿分離は、有用血漿成分を採取することが目的であり、アルブミン(分子量5万、分子サイズ40Å×150Å)のように比較的分子量のものの他、免疫グロブリン、フィブリノーゲン(分子量34万、分子サイズ30Å×700Å)のように高分子量のもの、さらに血友病の治療に用いられる凝固第Ⅳ因子のように分子量100~200万以上に及ぶものもある。このように治療、血漿採取いずれの目的においても透過すべき血漿成分の分子サイズは数百Åにも及ぶ巨大分子である。

②の多孔質膜の血漿分離性能に関して言及すれば、

(イ) できるだけ短時間で分離できること、

(ロ) できるだけ体外循環血液量が少ないこと、の2点が望まれる。中空糸タイプの血漿分離膜は平膜に比べ小型化が可能でブライミングボリュームが小さい利点を有するが、透過速度のより大き

まっている。また特開昭57-66114に開示されている実施例1では、水銀ポロシメーターで測定した細孔の平均孔径が0.82μmと非常に大きいにもかかわらず、透水量は3200ℓ/h・m²・760mmHg(4.2ℓ/h・m²・mmHg)と小さく、更に分子量2百万のブルデキストランの透過率は50%と非常に小さいものであった。

結晶性高分子からなり延伸開孔法により作られた中空糸状多孔質膜の構造は延伸方向に配向した多数のマイクロフィブリルと該マイクロフィブリルにほぼ直角に連結したスタックドラメラからなる結節部により形成される網目状構造をとるが、その細孔は延伸方向に配向したマイクロフィブリルにより形成されるため繊維軸方向に細長く延びた短冊状孔となり、その孔の縦横の長さの比は10倍以上にも及ぶ。この孔を通しての粒子の透過を考えた場合、透過率はこの孔の横巾により決定されるが、孔長は延伸倍率を変えることにより容易に制御できるので、孔巾は延伸倍率を変えてもほ

い膜が実現できれば、さらに小型化が可能であり、また短時間化も可能となり非常に有意義である。

従来より知られているポリエチレンよりなり、延伸開孔法により得られた中空糸状多孔質膜は、製造過程において、添加物、有機溶剤等を一切使用しないため、溶出物等の問題がない疎水性膜であり水系液体中での強度が強い、生体に対して不活性であり血液に悪い影響を与えない等の優れた点を有するものであった。しかしながら先行技術で開示されたポリエチレン中空糸状多孔質膜の分離分子サイズ、および透過速度は実用的な血漿分離膜としては不十分である。特開昭57-84702に開示されている実施例中で最も高い性能を示す実施例4の例でも、純水の透過速度は4.6ℓ/h・m²・mmHg、人血清アルブミン透過率98%、総蛋白透過率90%と示されており、高分子蛋白の透過率は示されていないものの、総蛋白透過率が90%と低いことは分離分子サイズが低いことを示しており、透過速度も低値にとど

んど変化せず、十分に孔巾の大きい多孔質膜を得ることはできなかった。

(問題点を解決するための手段)

以上のように従来の技術では、結晶性高分子の延伸開孔法で得られた膜は十分な透過孔径を有せず血漿分離用途の膜としては、高分子量血漿成分の透過率は不十分であった。

本発明者らは以上の問題点を解決すべく鋭意研究した結果、本発明を完成したものである。即ち本発明は、結晶性高分子よりなり、延伸開孔原理を用いて作られた透過性能の改良された多孔質中空糸膜に関するものである。

本発明の多孔質中空糸膜は、繊維軸方向に配向した複数のマイクロフィブリルを、線状高分子で結束したマイクロフィブリル束と、該束とその両端において交差して結合するスタックドラメラからなる結節部とにより形成されるセル構造の膜を有する網目状多孔質中空糸膜であって、マイクロフィブリルおよびスタックドラメラは線状高分子で被覆

した結晶性高分子からなり、更に該セル構造の膜は、全体としてほぼ均一な3次元網目構造をなし、その空間部分は、繊維軸方向に配向した長円状の貫通孔を形成していることを特徴とする中空糸膜、である。

本発明により従来技術で問題とされた、不十分な高分子量成分の透過性は、大巾に改良され、しかも血漿分離膜として用いた場合にも安全性において全く問題のない多孔質中空糸膜を得ることができた。

(作用及び実施態様)

本発明の多孔質中空糸膜は、従来より知られている延伸開孔原理を用いて作られた結晶性高分子よりなる多孔質中空糸膜前駆体のマイクロフィブリルを、第2の高分子により複数本結束しかつ全表面を被覆してなる網目状多孔質中空糸膜である。ここで、「マイクロフィブリルを第2の高分子により結束し」とは第2の高分子によって複数のマイクロフィブリルを1度結束したら、その後解離して

の短冊状孔の横巾に比べ大きいため粒子透過率が大きく向上する。

またマイクロフィブリル束およびスタックドラメラの表面は第2の高分子により被覆されるため表面の端部は丸味を帯び、血液の処理等に用いる場合、血球への損傷を起し難い特長を有する。

またマイクロフィブリル束およびスタックドラメラにより形成されるセル構造が、繊維軸方向に配向して、膜厚方向、円周方向、および繊維軸方向の3次元にわたり、均一分布して全体が網目構造をなしているため、膜全体が透過に寄与でき高い透過速度を示す。また膜全体が均一な空孔率を有するため優れた機械的強度を有する。

本発明の網目状多孔質膜は物質透過の効率が高いため、必要以上に延伸倍率や空孔率を上げなくても十分な透過性能を示す。そのため内表面に開孔した孔の長軸長を低くおさえ、血液透過の場合の溶血を起こしにくくすることができる。

本発明の多孔質膜で、セル構造が3次元にわたり均一分布していることは電子顕微鏡観察により

結束前の前駆体状態に帰ることのない結束を指す。

従来技術の延伸開孔法で得られる多孔質中空糸膜前駆体においては、多数の非常に細いマイクロフィブリルが繊維軸方向に配向し平行に並び短冊状孔を形成しているが、本発明の多孔質膜においては、複数のマイクロフィブリルを第2の高分子により結束することにより中央部がくびれた鼓状円柱のマイクロフィブリル束を形成している。同時に該マイクロフィブリル束およびスタックドラメラの表面は第2の高分子により被覆されている。その結果上記マイクロフィブリル束およびスタックドラメラにより形成される孔は、上記多孔質中空糸膜前駆体の短冊状孔の孔長とほぼ同等の長軸長を有し、該短冊状孔の孔巾の数倍にも及ぶ短軸長を有する、繊維軸方向に配向した長円状孔となる。孔を通しての粒子の透過率は一般には粒子のサイズと孔径により決定されるが、短冊状または長円状の孔の場合はその短径により決定される。本発明の多孔質膜においては、長円状孔の短軸は、公知

確認できる。内表面、外表面、膜厚方向切断面の写真のいずれもが、繊維軸方向に配向したマイクロフィブリル束と、該マイクロフィブリル束と平均的にはほぼ直交して該マイクロフィブリル束と両端において結合するスタックドラメラからなる結節部により形成されるセル構造が均一に分布した像を与える。

分布の均一性については、膜外表面部、膜厚方向の中央部、膜内表面部の電子顕微鏡像を比較することにより評価でき、特に薄切片に切り出したサンプルの透過型電子顕微鏡写真は良好な2次元画像を与えるため画像処理による定量化が可能になる。この方法で求めた内表面部のマイクロフィブリル束の平均間隔($\overline{d b i}$) μm 、外表面部のマイクロフィブリル束の平均間隔($\overline{d b o}$) μm 、膜厚方向中央部のマイクロフィブリル束の平均間隔($\overline{d b c}$) μm が

$$0.8 \leq \overline{d b c} / \overline{d b i} \leq 1.2$$

$$0.8 \leq \overline{d b c} / \overline{d b o} \leq 1.2$$

の関係にあることが好ましい。

また、本発明の多孔質膜の長円状孔はその大きさは、繊維長方向の長さはスタックドラメラ間の間隔、巾はマイクロフィブリル束の間隔として、長円度は両者の比として求められるが、良好な透過性能を示すためには、スタックドラメラ間の平均間隔($\bar{x}s$) μm 、マイクロフィブリル束の平均間隔($\bar{d}b$) μm および両者の比が

$$0.2 \leq \bar{x}s \leq 5 \quad (\mu m)$$

$$0.1 \leq \bar{d}b \leq 3 \quad (\mu m)$$

$$1 \leq \bar{x}s / \bar{d}b \leq 5$$

の関係にあることが好ましい。

また貫通孔の最大孔径はASTM-F316-70に示されるバブルポイント法により求めることができるが、目的に応じて孔径を選ぶことができる。血液分離の目的には0.1~1.0 μm のバブルポイント孔径が好ましい。

液体の透過速度は水の透過速度により求められるが、透水速度は高い程好ましく、1~30 $l/hr \cdot m^2 \cdot mmHg$ が好ましい。

本発明で使用する結晶性高分子は、延伸開孔

を形成させる方法であり、例えば特公昭55-32531号に開示されている。この方法は結晶性高分子を熔融押出しにより、フィルム状、中空糸状等に成形後、必要に応じてアニール処理を施して結晶を成長させ、ついで冷延伸により結晶ラメラ間に開裂を生じさせ、さらに熱延伸により孔拡大を行ったのち熱セットで構造を固定する逐次的過程よりなる方法である。

本発明で結束および被覆に用いる第2の高分子は溶剤に可溶な高分子であればどの高分子でも使用でき、各種線状高分子が用いられる。線状高分子の例としては、セルロースおよびその誘導体などの天然高分子、合成高分子では、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート等の飽和系高分子、ポリエーテル類等の主鎖ヘテロ原子含有高分子、主鎖炭素型高分子等が挙げられる。中でも主鎖炭素型高分子はビニル系モノマーの共重合により多種多様の性質を有する共重合体が得られることから好ましく用いられる。ビニル系モノマーとは炭素-炭素二重結合を有するモノマーであ

法の原理が適用可能な程度の結晶性を有する高分子であり、具体的にはフィルムまたは中空糸の状態で少なくとも20%以上、好ましくは50%以上の結晶性をもつことができる高分子である。

本発明の結晶性高分子の代表的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1等のポリオレフィン類、ポリオキシメチレンおよびその1部をオキシエチレン連鎖で置換したポリオキシメチレンのランダムまたはブロックコポリマー、ポリ弗化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィドあるいはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等のポリアミド等があげられるが特にポリエチレンおよびポリプロピレンは結晶性が高く、延伸開孔法に適しており好ましい。

本発明で言う延伸開孔法とは、結晶性高分子からなる成形体を延伸することにより微細な貫通孔

り、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、スチレン等の芳香族ビニルモノマー、塩化ビニル等のハロゲン化ビニルモノマー、メチルメタクリレート、アクリロニトリル等のアクリル系モノマー、酢酸ビニル等のビニルエステル、等が挙げられる。

結晶性高分子としてポリオレフィンを用いる場合には、線状高分子としては、オレフィン系モノマー単位を含むオレフィン系共重合体がポリオレフィンとの接着性が良く好ましい。共重合体としてはランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体のいずれのタイプも用いることができる。オレフィン系共重合体の例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられる。

本発明の多孔質膜は上記の線状高分子により表面が被覆されているが、透過の対照となる液体が血液等の水系液体の場合は細孔表面が疎水性の場

合、水系液体の表面張力により常圧では該液体は透過されない。そのため該線状高分子は親水性を示すことが好ましく、その例としてはエチレンービニルアルコール共重合体が挙げられる。

本発明の多孔質膜の製造法は、従来より知られた延伸開孔法により得られた結晶性高分子よりなる多孔質中空糸を前駆体として用い製造される。第2の高分子(線状高分子)は有機または無機の溶剤に溶解し溶液として該前駆体に供給される。該溶液は該前駆体の十分内部まで浸透せしめられた後、該溶剤を徐々に蒸発除去することにより該前駆体のマイクロフィブリルは該線状高分子により結束されかつ被覆され、同時に該前駆体のスタックドラメラも該線状高分子により被覆される。この過程において、該前駆体は繊維長方向に収縮する方向に中空糸全体が構造変化を起す。最終的に該溶剤を十分に除去し、必要に応じて熱処理により構造変化を促進させ本発明の網目状多孔質膜を得る。

好ましい製造条件としては以下の条件が挙げら

る。急速な乾燥は十分な構造変化を伴わず構造を固定してしまうため好ましくない。

溶媒の乾燥には好ましくは1分以上、さらに好ましくは10分以上の時間をかけて徐々に乾燥する。また乾燥温度は高い方が構造変化が起こりやすいので好ましく、結晶性高分子の融点以下の任意の温度が選ばれる。温度を上げるにしたがい、繊維長方向の収縮を伴いながら、 \bar{x}_s が低下し、 \bar{d}_b が上昇する傾向があり、貫通孔の孔径は増大する。溶媒の急速な乾燥を抑え、かつ高温での乾燥を行うため溶媒蒸気雰囲気下で高温で徐々に乾燥することも好ましい。

一度溶媒を乾燥した後、必要ならば熱処理により上記の構造変化を促すこともできる。この場合も結晶性高分子の融点以下の任意の温度を選択できる。

本発明の網目状多孔質中空糸膜は、血液用の各種分離膜、除菌フィルター、輸液用フィルター、水処理用フィルター、食品の分離、濃縮フィルター等の他、中空糸型細胞培養器用膜としても使

れる。高分子溶液のポリマー濃度は低すぎでは前駆体マイクロフィブリルの結束が十分にできず、高すぎると前駆体内部への浸透が困難となるため、0.1~5%が好ましく、さらに好ましくは0.5~2%である。溶剤は該高分子の無機または有機の良溶剤から選ばれる。高分子溶液の前駆体への供給は、前駆体中空糸の外部表面より供給する方法と内部表面、外部表面の両方から供給する方法があり、後者は比較的短時間で高分子溶液を前駆体内部まで浸透させることができる特徴を有し、前者は長い連続した中空糸にも適用できる特徴を有する。高分子溶液を前駆体に供給して、乾燥前に前駆体内部まで浸透に要する時間は、前駆体及び高分子溶液の特性に応じ1秒から1時間程度である。結晶性高分子に対する線状高分子の量は前者の1~30重量%が好ましく、さらには5~20重量%が好ましい。

乾燥の条件は、この過程において、結束マイクロフィブリル束が形成され、かつ構造変化が起こり、孔の長円状化、 \bar{x}_s/\bar{d}_b の低下が起こるた

用できる。

次に、本発明を実施例で説明する。なお、諸物の測定は下記の方法で行った。

(1) スタックドラメラ間の平均間隔(\bar{x}_s)およびマイクロフィブリル束間の平均間隔(\bar{d}_b)

試料をアクリル系樹脂に包埋し、凍結切片法で超薄切片を作成し、脱包埋後、カーボン蒸着し倍率6500倍の透過型電子顕微鏡写真を撮った(第4図)。該写真をライツ社製TAS PLUS画像処理装置を用いて画像処理を行った。スタックドラメラ部は高密度の結晶部で最暗部として像が得られ、マイクロフィブリル束の中間暗部と区別できる。 \bar{x}_s の測定には、該写真を繊維長方向に実長0.067μm巾の短冊状に切り出す処理を行い、各スタックドラメラ間の距離を求め総平均した。

\bar{d}_b の測定には、該写真を繊維長と直角方向に実長0.047μm巾の短冊状に切り出す処理を行い、各マイクロフィブリル束間の距離を求め総平均した。

(2) バブルポイント法最大孔径

ASTM-F316-70の原理に基づき、エタノール中で多孔質中空糸膜内部より空気により加圧し、最初に気泡が発生する圧力をバブルポイント圧として求め、孔径に換算しバブルポイント法最大孔径とした。

(3) 透水速度 (l/h r · m² · mmHg)

純水を用い37℃、差圧50 mmHgで測定した。

(4) 標準粒子透過率

標準粒子として(イ)平均粒径0.08 μmのコロイダルシリカ[触媒化成工業(株)製のCataloid SI80P]、(ロ)平均粒径0.20 μmのスチレン-ブタジエンラテックス[ダウケミカル(株)製のSBR636]、(ハ)平均粒径0.33 μmのポリスチレンラテックス[ダウケミカル(株)製のユニフォームラテックス]を用いた。

測定法は標準粒子の水懸濁液を調整し、差圧50 mmHg以内で該液の透過を行い、波長500

5.8倍になるように行った。該延伸中空糸を115℃にて2分間の熱固定を行い前駆体多孔質中空糸を得た。該前駆体は第3図に示すようなマイクロフィブリルとスタックドラメラによる短冊状空孔を有し、その諸物性は表1のとおりであった。

エチレン含量29モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(日本合成化学工業社製ソノールD)を60容量%エタノール水溶液に加熱溶解させ1.0重量%溶液とした。該溶液の温度を55℃に維持し、前記前駆体多孔質中空糸を束ね該溶液中に浸漬し1分間放置した。次いで余剰の共重合体溶液を除いた後60℃の熱風で1.5時間無緊張下で乾燥した。

以上の操作で多孔質中空糸は前駆体に比べ9.5%収縮した。付着したエチレン-ビニルアルコール共重合体の重量は9.3重量%であった。得られた多孔質中空糸膜は第1図に示すように、数本ないし数十本のマイクロフィブリルがエチレン-ビニルアルコール共重合体により結束され、

nmの比濁法で濃度を求め、

透過率(SC) = (Cf/Co) × 100 (%)
(Cfは透過液濃度、Coは原液濃度)により求めた。

(5) [引張破断強度(Kgf/cm²) 引張破断伸び(%)]

インストロン型引張試験機にて、歪速度20%/分で測定。

(実施例1)

高密度ポリエチレン(密度0.968, MI 5.5, 商品名ハイゼックス2208J)を円2重紡口を用いて中空糸に紡糸した。押出し量15g/分、紡速は200m/分、紡口温度は50℃、冷却は0.5m/秒の風で行った。得られた中空糸を115℃で2時間アニール処理した後、送りロールの回転速度を調節して、室温1.33倍の冷延伸、さらに3段の熱延伸を第1段97℃、第2段113℃、第3段115℃にて末延伸糸に対し各々4.0倍、5.1倍

鼓状円柱を形成し、細孔は孔巾が大きく増大し長円状を示す。また第2図に示すように内表面、外表面部、膜厚方向断面はいずれも均一な網状構造を示した。この膜の引張破断強度は53 Kgf/cm²、引張破断伸びは34%、と優れた機械的特徴を示した。得られた網目状多孔質膜諸物性を表1に示すが、優れた透水性、標準粒透過率を示した。

(以下余白)

表1

		前駆体	多孔質膜
中空糸	内径 (μm) 膜厚 (μm) 空孔率 (%)	338 48 78	340 50 75
平均ラミナ厚 (μm)	内表面部	—	1.38
	中央部	—	1.34
	外表面部	—	1.40
平均フィブリル束径 (μm)	内表面部	—	0.49
	中央部	—	0.50
	外表面部	—	0.52
長円度 ($\frac{a}{b}$)	内表面部	—	2.8
	中央部	—	2.7
	外表面部	—	2.7
標準透過率 (%)	0.08 μm 粒子	55	98
	0.20 μm 粒子	0	49
	0.33 μm 粒子	0	6.5
透水速度 ($\text{g/hr} \cdot \text{m}^2$)		8.5	14.8
バブルポイント法 最大孔径 (μm)		0.41	0.63

* 透水速度測定に先立って膜をエタノールにより親水化

* 透水速度測定はエタノール親水化なしに直接水に浸して行った。

(実施例2)

実施例1と同じ条件で紡糸した中空糸を用い、熱延伸の温度だけを変え、延伸倍率は同条件で延伸し前駆体多孔質中空糸を得た。熱延伸温度は1段目の温度を下げた場合は2段目、3段目も同じ温度下げて延伸した。実施例1と同条件でエチレン-ビニルアルコール共重合体によるマイクロフィブリルの結束、被覆処理を行った。ただしNo. 1~3では共重合体溶液に浸漬する時間は10分とした。またNo. 5の多孔質中空糸膜は溶液乾燥後さらに、オートクレーブ中で120℃、湿熱下30分間熱処理を行った。得られた多孔質中空糸膜は電子顕微鏡写真により、いずれもマイクロフィブリルが結束され、該マイクロフィブリル束とスタックドラメラにより繊維長方向に配向した長円状孔が形成されていることが確認された。各多孔質膜の物性を表2に示す。

表2

番号	熱延伸1段目温度 (°C)	熱処理	バブルポイント 最大孔径 (μm)	透水速度 $\text{g/hr} \cdot \text{m}^2$
1	70	なし	0.15	1.1
2	80	"	0.23	3.9
3	90	"	0.47	9.1
4*	97	"	0.63	14.8
5	97	120℃、30分	0.74	20.2

* 実施例1を再掲した。

(実施例3)

実施例1と同じ前駆体を用い、各種線状高分子をマイクロフィブリルの結束用高分子として用いて多孔質中空糸膜を製造した。該高分子の濃度はいずれも1重量%、浸漬は室温で行い浸漬時間は10分とした。乾燥時間は1時間とした。得られた多孔質膜はいずれも電子顕微鏡によりマイクロフィブリルが結束され、該マイクロフィブリル束とスタックドラメラにより長円状孔を形成していることが確認された。各多孔質膜の物性を表3に示す。

表3

番号	線状高分子	溶剤	乾燥温度 (°C)	透水速度* ($\text{g/hr} \cdot \text{m}^2$)	標準粒子 (0.2 μm) 透過率 (%)
1	ポリスチレン	トルエン	70	11.5	41
2	ポリメチルメタクリレート	トルエン	70	12.3	37
3	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含量67重量%)	酢酸エチル	50	10.9	43

* エタノールにより親水化後測定。

(発明の効果)

本発明の中空糸膜は、公知の多孔質中空糸膜と比較して、細孔の長円度が低く製造が容易であり、しかも高分子量成分の透過率が大幅に向上し、安全性にも優れた中空糸膜である。

4. 図面の簡単な説明

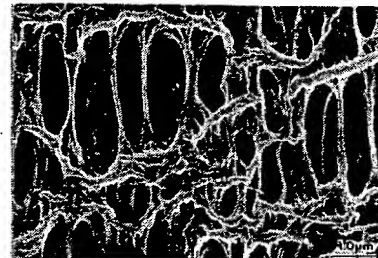
第1図は実施例1で得られた多孔質中空糸膜の内表面部の走査型電子顕微鏡写真である。第2図は実施例1で得られた多孔質中空糸膜の内表面部から外表面部にかけての走査型電子顕微鏡写真である。第3図は実施例1における線状高分子被覆

特開昭 63-28406 (9)

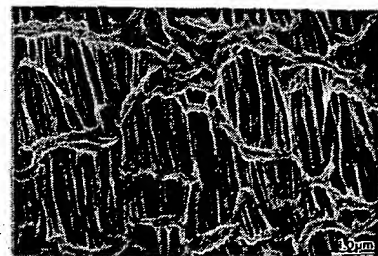
前の前駆体中空糸膜の走査型電子顕微鏡写真である。第4図はカーボン蒸着した膜切片の透過型電子顕微鏡写真である。

代理人 井理士 佐々木 俊哲

才 1 図



才 3 図



才 4 図



才 2 図

